

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

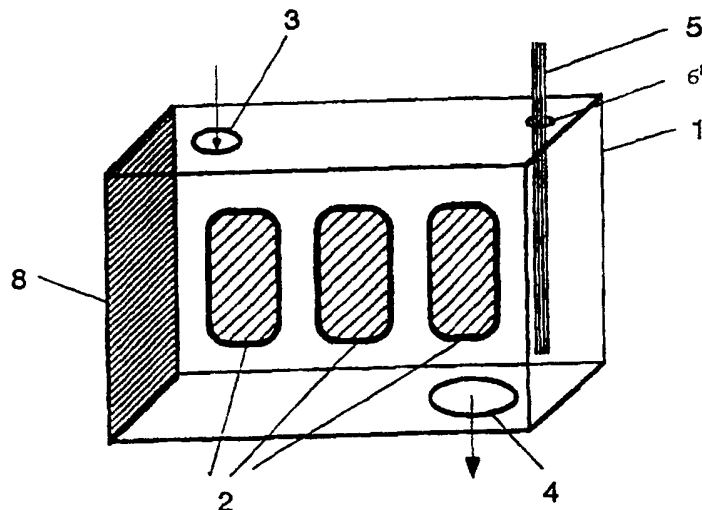
<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : <b>C23C 14/34</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/08227</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Februar 2000 (17.02.00)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/05409</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 28. Juli 1999 (28.07.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 34 733.2 31. Juli 1998 (31.07.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FRAUN- HOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leon- rodstrasse 54, D-80636 München (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JUNG, Thomas [DE/DE]; Im Kamp 14, D-38173 Hötzum (DE).</p> <p>(74) Anwalt: PFENNING, MEINIG &amp; PARTNER GBR; Mozart- strasse 17, D-80336 München (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>

(54) Title: DEVICE AND METHOD FOR THE VACUUM PLASMA PROCESSING OF OBJECTS

(54) Bezeichnung: VORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUR PLASMABEHANDLUNG VON GEGENSTÄNDEN IM VAKUUM

(57) Abstract

The invention relates to a device and a method for the coating and/or surface modification of objects under vacuum using a plasma, according to which it is possible to coat or modify polymorphous objects on all sides without the need for complex technical installations or operating methods. According to the invention a box-type structure (1) made of an electrically conductive material is used which forms a vacuum chamber or can be introduced into a vacuum chamber. Objects (2) can be inserted into the box-type structure through at least one closeable opening (8) such that they are at a distance from the internal wall. In addition, at least one opening (3) for supplying a working gas and at least one opening (4) for evacuating said gas are provided for, as well as an opening (6, 6') for supplying energy for producing a glow discharge. The electric potential of the box-type structure (1) is negative in relation to the glow discharge-generated plasma.



# (57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Beschichtung und/oder Oberflächenmodifizierung von Gegenständen im Vakuum unter Verwendung eines Plasmas, wobei die Möglichkeit besteht, vielgestaltige Gegenstände allseitig zu beschichten bzw. zu modifizieren, ohne daß ein großer anlagentechnischer- bzw. verfahrenstechnischer Aufwand erforderlich sind. Erfindungsgemäß wird ein kastenförmiges Gebilde (1) aus einem elektrisch leitenden Material verwendet, das eine Vakuumkammer bildet oder in eine Vakuumkammer einführbar ist. In das kastenförmige Gebilde können Gegenstände (2) durch mindestens eine verschließbare Öffnung (8) in einem Abstand zur inneren Wandung eingesetzt werden. Außerdem sind mindestens eine Öffnung (3) zur Zu- und mindestens eine Öffnung (4) zur Abfuhr von Arbeitsgas sowie eine Öffnung (6, 6') zur Einführung von Energie für die Erzeugung einer Glimmentladung vorhanden und das kastenförmige Gebilde (1) weist ein gegenüber dem mit der Glimmentladung erzeugten Plasma elektrisch negatives Potential auf.

## LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauritanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

5

10

15 **VORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUR PLASMABEHANDLUNG VON GEGENSTÄNDEN IM VAKUUM**

20 Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Beschichtung und/oder Oberflächenmodifizierung von Gegenständen im Vakuum unter Verwendung eines Plasmas, wobei die Möglichkeit besteht, vielgestaltige Gegenstände allseitig zu beschichten bzw. zu modifizieren, ohne daß ein großer anlagentechnischer-  
25 bzw. verfahrenstechnischer Aufwand erforderlich sind. Neben der Beschichtung bzw. Modifizierung zur Verbesserung, z.B. der Haftfestigkeit von gegebenenfalls nachträglich aufzubringenden Beschichtungen kann auch ein Reinigen, Ätzen und/oder Aktivieren ohne weiteres  
30 durchgeführt werden.

Neben der Modifizierung von oberflächennahen Bereichen von Gegenständen können mit der Erfindung insbesondere mikroskopisch dichte Metallschichten oder  
35 Verbindungsschichten, die eine kleine Rauigkeit aufweisen, aufgebracht werden.

Das Auftragen von Beschichtungen auf Gegenständen ist von G.Kienel; Vakuumbeschichtung, Band 2; VDI-Verlag GmbH Düsseldorf 1993; Seiten 160 - 161; unter Verwendung eines planaren Gleichspannungs-Magnetrons  
5 bekannt.

Eine solche Lösung, ermöglicht aber nur bedingt eine  
10 räumliche in 3 Dimensionen vorzunehmende Beschichtung von Gegenständen, wenn diese gleichzeitig bewegt werden, was insbesondere in hierfür erforderlichen Vakuumkammern, wenn überhaupt, nur schwer und sehr aufwendig realisierbar ist. Weisen solche Gegenstände  
15 Hinterschneidungen auf, können diese normalerweise nicht beschichtet werden.

Außerdem müssen schädliche Restgaseinflüsse durch Erzeugung eines Hochvakuums vermieden werden, was  
20 entweder die Zeit für die Erzeugung des Vakuums stark erhöht, teure Vakuumschleusen oder teure Hochvakuum-pumpen erfordert.

Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß größere Flächen parasitär beschichtet werden, was zu hohen Beschichtungsmaterialverlusten führt, die sich insbesondere bei kostenintensiven Beschichtungsmaterialien, wie z.B. Edelmetallen negativ auswirken. Zusätzlich entsteht ein erhöhter Reinigungsaufwand  
25 durch die parasitären Beschichtungen in der Kammer und dort befindlichen Elemente.  
30

Die Menge an Beschichtungsmaterial, das auf die entsprechenden Gegenstände aufgebracht werden kann, ist  
35 entsprechend begrenzt, so daß für erforderliche Targetwechsel eine relativ häufige Unterbrechung des

Beschichtungsprozesses nötig ist.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, eine Vorrichtung  
5 und ein entsprechendes Verfahren vorzuschlagen, mit  
dem eine Oberflächenmodifizierung und/oder Beschich-  
tung verschiedenst gestalteter Gegenstände an allen  
Seiten und gegebenenfalls auch auf hinterschnittenen  
Flächenbereichen mit geringem anlagentechnischem,  
10 verfahrenstechnischem und Kostenaufwand erreichbar  
ist.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe mit den Merkmalen  
des Anspruchs 1 für die Vorrichtung und den Merkmalen  
15 des Anspruchs 11 für das Verfahren gelöst. Vorteil-  
hafte Ausgestaltungsformen und Weiterbildungen der  
Erfindung ergeben sich durch die Anwendung, der in  
den untergeordneten Ansprüchen genannten Merkmale.

20 Die erfindungsgemäße Vorrichtung kann für die bereits  
eingangs in der Beschreibung genannte Beschichtung  
von Gegenständen mit Metallen, Metall-Legierungen  
oder verschiedenen Metallverbindungen, wie Metallni-  
tride bzw. Metalloxide bzw. alternativ und kumulativ  
25 hierzu an den Oberflächen entsprechend modifiziert  
werden, so daß beispielsweise die Haftungseigenschaf-  
ten für nachfolgend aufzubringende Beschichtungen  
verbessert werden können. Dabei wird ein kastenförm-  
iges Gebilde, das beispielsweise die Form eines Recht-  
30 eckes, Kubuses oder eines Zylinders aus einem elek-  
trisch leitenden Material aufweist, verwendet. Das  
kastenförmige Gebilde kann für sich gesehen eine  
Vakuumkammer darstellen, die durch Anschluß entspre-  
chender Pumpen und Ventile in Verbindung, mit noch  
35 nachfolgend zu nennenden technischen Elementen  
verwendet wird. Es besteht aber auch die Möglichkeit,

ein solches kastenförmiges Gebilde in eine herkömmliche Vakuumkammer einzusetzen und dort erfindungsgemäß zu arbeiten.

5

Die zu beschichtenden bzw. modifizierenden Gegenstände werden in das Innere des kastenförmigen Gebildes eingesetzt und zwar so, daß ein direkter Kontakt zwischen den Gegenständen und der Innenwandung vermieden  
10 und ansonsten eine elektrische Isolierung als Träger für die Gegenstände verwendet wird. Die Gegenstände

können bevorzugt über verschließbare Öffnungen in das kastenförmige Gebilde eingesetzt werden, so daß die  
15 Gegenstände allseitig umschlossen sind. Das kastenförmige Gebilde kann aber auch aus zwei Teilen bestehen, wobei ein Teil einen Deckel bildet, der auf das Unterteil aufsetzbar ist.

20 Zumindest die Innenwandung sollte aus einem für die Beschichtung geeigneten Material bestehen. Selbstverständlich kann aber auch das gesamte kastenförmige Gebilde aus einem für die Beschichtung geeigneten Material gebildet sein oder an den Innenwandungen des  
25 kastenförmigen Gebildes können flächige Targets aus einem Beschichtungsmaterial angeordnet werden.

Außerdem sind Öffnungen für die Zu- und Abführung von Arbeitsgas sowie mindestens eine Öffnung, durch die  
30 Energie zur Erzeugung einer Glimmentladung, in das kastenförmige Gebilde eingeführt werden kann, erforderlich.

Für die Modifizierung bzw. Beschichtung wird das ka-  
35 stenförmige Gebilde gegenüber dem mit der Glimmentladung erzeugten Plasma auf ein elektrisch negatives

Potential gelegt.

Die durch eine Glimmentladung hervorgerufene Plasma-  
erzeugung kann auf verschiedene Art und Weise erfol-  
gen. Hierfür besteht einmal die Möglichkeit, durch  
eine Öffnung eine Elektrode in das Innere des kasten-  
förmigen Gebildes einzuführen, an die eine Gleich-  
oder Wechselspannung angelegt wird. Bei Anlegung ei-  
ner Gleichspannung ist die Elektrode als Anode ge-  
schaltet. Die entsprechend angelegte Wechselspannung  
kann nieder-, mittel- bzw. hochfrequent sein.

Eine alternative Möglichkeit zur Erzeugung des Plas-  
mas besteht darin, durch eine Öffnung Mikrowellen in  
das Innere des kastenförmigen Gebildes zu richten und  
damit das Plasma zu erzeugen.

Da das kastenförmige Gebilde gegenüber dem Plasma ein  
negatives elektrisches Potential aufweist, kann an  
der inneren Oberfläche durch Auftreffen energierei-  
cher, positiver Ionen aus dem Plasma Material abge-  
tragen werden (Kathodenzerstäubung), das sich dann  
auf den Gegenständen niederschlägt. Hierfür muß je-  
doch eine ausreichende Potentialdifferenz eingestellt  
werden. Für den Fall, daß eine entsprechende Potenti-  
aldifferenz nicht erreicht worden ist, wird kein bzw.  
nahezu kein Material abgetragen und es erfolgt ledig-  
lich eine Modifizierung im oberflächennahen Bereich  
der im kastenförmigen Gebilde aufgenommenen Gegen-  
stände. Die Gegenstände können aus den verschieden-  
sten Materialien, wie z.B. Metall, Kunststoff oder  
Keramik bestehen.

Durch einfache Erhöhung der Potentialdifferenz zwi-  
schen kastenförmigem Gebilde und Plasma kann im Nach

gang zur Modifizierung die Beschichtung der Gegenstände eingeleitet werden. Durch den entsprechenden Materialabtrag an allen Innenwänden des kastenförmigen Gebildes ist eine allseitige Beschichtung von beliebig dreidimensional geformten Gegenständen, ohne zusätzliche Manipulation der Gegenstände möglich und es können auch Hinterschneidungen beschichtet werden, wobei sich hier ein erhöhter Arbeitsdruck, der zur gestreuten Verteilung der abgetragenen Materialbestandteile führt, positiv auswirkt. Es kann also eine gleichförmige und nahezu gleichzeitige Modifizierung und/oder Beschichtung von Gegenständen erreicht werden.

Das Beschichtungsmaterial, das nicht direkt auf der Oberfläche der Gegenstände abgeschieden wird, schlägt sich im wesentlichen wieder an der inneren Oberfläche des kastenförmigen Gebildes nieder und geht so dem Beschichtungsprozeß nicht verloren. Da Streubeschichtungen nur auf relativ kleinformatige Einbauten im kastenförmigen Gebilde, wie beispielsweise einem Träger, auf dem die Gegenstände gehalten sind, sich absetzen, verringert sich der Reinigungsaufwand gegenüber herkömmlichen Lösungen beträchtlich.

Den sich bekanntermaßen in solchen Prozessen bildende Adsorbatschichten, die durch Desorption bei Vakuumbeschichtungsprozessen durch ihre Desorption während der Beschichtung, die Schichtqualität und die Schichthaftung nachteilig beeinflussen, kann sehr effektiv durch Ionenbeschußentfernung entgegengewirkt werden. Hierfür kann das Innere des kastenförmigen Gebildes vor der eigentlichen Beschichtung relativ kurzzeitig mit geringer Plasmaleistung, geringerem negativen Potential am kastenförmigen Gebilde und/



oder durch Beaufschlagung mit einem erhöhten Arbeitsdruck gereinigt werden, so daß für die Entfernung der Adsorbatschichten keine zusätzlichen technischen Erfordernisse getroffen werden müssen und das Adsorbat nach dem Ablösen ohne weiteres mit dem Arbeitsgas abgesaugt werden kann.

Bei der erfindungsgemäßen Vorrichtung besteht auch die Möglichkeit, einen großen Teil der Adsorbatschichten bereits vor dem Auslösen der Glimmentladung und Plasmaerzeugung mit dem Einleiten und Absaugen von sauberem, trockenem Arbeitsgas bereits während der Evakuierungsphase zu entfernen. Hierzu wird relativ wenig Arbeitsgas benötigt, da das kastenförmige Gebilde und dessen innere Oberfläche, im Vergleich zur inneren Oberfläche herkömmlicher Vakuumbeschickungskammern, bei gleichem Volumen der zu beschickenden Gegenstände, relativ klein sein kann.

Durch den Ionenbeschuß kann die innere Oberfläche des kastenförmigen Gebildes auf einfache Art und Weise und ohne zusätzlichen technischen Aufwand erwärmt werden, so daß die Desorption der Adsorbatschichten erheblich beschleunigt werden kann.

Für den Fall, daß das kastenförmige Gebilde in eine größer formatige Vakuumkammer eingesetzt worden ist und demzufolge nicht selbst als Vakuumkammer wirkt, bleibt der Effekt erhalten, da die Gasströmung im kastenförmigen Gebilde durch den relativ kleinen freien Querschnitt seiner Öffnungen keine desorbierenden Gase von der Wandung der größeren Vakuumkammer in das kastenförmige Gebilde eindringen läßt.

- Da die Reinigung des Innenraumes des kastenförmigen Gebildes von Adsorbatschichten durch Ionenbeschuß und Gasströmung sehr wirksam ist, und der erforderliche
- 5 Arbeitsdruck während der eigentlichen Beschichtung im Bereich des Grob-/Feinvakuums liegt, ist keine Hochvakuumpumpe mit entsprechend hohem Kostenaufwand erforderlich.
- 10 Gegenüber der bekannten Lösung der Beschichtung mit Magnetronquellen bietet die erfindungsgemäße Lösung einen weiteren Vorteil, der darin besteht, daß wesentlich mehr Beschichtungsmaterial zur Verfügung
- 15 steht, als dies bei den dort zu verwendenden Targets der Fall ist. Da die gesamte innere Oberfläche des kastenförmigen Materials aus Beschichtungsmaterial besteht oder dort entsprechend dimensionierte flächige Targets aus einem solchen Beschichtungsmaterial
- 20 angeordnet sind, ist der Beschichtungsmaterialvorrat wesentlich größer und der Prozeß muß entsprechend seltener für eine Nachbeschickung mit Beschichtungsmaterial unterbrochen werden. Außerdem verändern sich
- 25 dadurch auch bei starkem Abtrag von Beschichtungsmaterial die Plasmaparameter nicht unzulässig. Außerdem kommt es nicht zu einer Begrenzung durch den von einer großen Dicke der Targets hervorgerufenen Wärmewiderstand.
- Das kastenförmige Gebilde kann in Verbindung mit dem
- 30 Druck des Arbeitsgases so dimensioniert werden, daß die infolge der eingebrachten Energie hervorgerufene Entladung den Charakter einer Hohlkathoden-Glimmentladung trägt, so daß eine besonders hohe Plasmadichte und demzufolge eine große Beschichtungsrate erreicht
- 35 werden kann, ohne daß teure Permanentmagneten, wie bei der Verwendung von Magnetronen, erforderlich

sind. Dabei kann die von M. v. Ardenne in "Effekte der Physik"; Verlag Harry Deutsch; Thun, Frankfurt/-Main; 1990 genannte Bedingung Druck Rohr-Innen-

5    durchmesser = 133,3 Pa cm mit einem Toleranzbereich maximal 13,33-133,3 Pa cm für die Entstehung einer Hohlkathodenentladung entsprechend berücksichtigt werden, wenn für den Rohr-Innendurchmesser die jeweilige lichte Weite des kastenförmigen Gebildes ge-

10    setzt wird.

Da erfindungsgemäß die Modifizierung und Beschichtung bei relativ niedrigen Temperaturen durchgeführt werden kann, besteht außerdem die Möglichkeit und es

15    wirkt sich günstig aus, das kastenförmige Gebilde mit einer Kühlung, bevorzugt Wasserkühlung auszustatten.

Wie bereits erwähnt, kann die Potentialdifferenz zwischen dem erzeugten Plasma und dem kastenförmigen

20    Gebilde definiert beeinflußt werden und im Bereich zwischen 100 bis 1000 V eingestellt werden. Dabei genügen die kleineren Spannungswerte für die Modifizierung und die höheren Spannungswerte sind für das Aufbringen einer Beschichtung erforderlich.

25    Der Druck im kastenförmigen Gebilde kann im Bereich zwischen  $10^{-3}$  bis 10 mbar definiert eingestellt werden.

30    Die Absaugöffnung für das Arbeitgas hat eine Größe zwischen einigen  $\text{cm}^2$  bis ca.  $100 \text{ cm}^2$  und es ist günstig, die anderen Öffnungen im kastenförmigen Gebilde so zu dimensionieren, daß deren Summe kleiner als die Größe der Absaugöffnung ist.

35

Das kastenförmige Gebilde kann eine lichte Weite im Bereich zwischen 1 cm und 1 m aufweisen und sollte mindestens die 1,2-fache Größe der Gegenstände aufweisen und maximal 10-fach so groß sein. Die Gegenstände, die modifiziert bzw. beschichtet werden sollen, sollten im Inneren des kastenförmigen Gebildes ein Volumen von etwa 0,1 % bis 30 % ausfüllen. Die Gegenstände im kastenförmigen Gebilde sollten von diesem elektrisch isoliert auf z.B. einem oder mehreren Trägern gehalten sein und zur Innenwandung des kastenförmigen Gebildes einen Abstand von mindestens 0,1 bis maximal 10 cm aufweisen.

Als Beschichtungsmaterial kommen verschiedene Metalle, wie z.B. Kupfer, Aluminium, Titan oder Legierungen davon zum Einsatz. Es können aber auch Metallverbindungen, wie z.B. Titannitrid oder Indium-Zinn-Oxid verwendet werden.

Das Arbeitsgas kann insbesondere für die Spülung und Reinigung ein sauberes, trockenes Inertgas, z.B. Argon sein. Für die Beschichtung kann jedoch ein Arbeitsgasgemisch, aus einem Inertgas und einem Reaktivgas verwendet werden. Ein solches Arbeitsgasgemisch ist z.B. Argon und Stickstoff, so daß Nitridschichten auf den Gegenständen abgeschieden werden können.

Der Gasfluß kann mit mindestens 10 Norm cm<sup>3</sup>/min (Norm Kubikzentimeter pro Minute) und maximal 1000 Norm cm<sup>3</sup>/min eingestellt werden.

Für den Fall, daß nur eine sehr geringe Beschichtung oder keine Beschichtung aufgebracht werden soll, sollte die Potentialdifferenz zwischen dem Plasma und

dem kastenförmigen Gebilde unterhalb 200 V eingestellt und/oder der Druck um mindestens den Faktor drei erhöht werden. Bei einer solchen Einstellung  
5 kann eine Oberflächenmodifizierung, wie bereits allgemein erwähnt, durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung kann auch zur Erzeugung von Kompositstruktur verwendet werden. Dazu ist  
10 vorgesehen, daß durch eine der vorhandenen Öffnungen oder durch ein eigens dafür eingebrachte Öffnung Feststoffpulver zugeführt wird. Es ist auch möglich, das Feststoffpulver in einem Behältnis in der Vorrichtung unterzubringen. Die Partikel des Feststoff-  
15 pulvers weisen bevorzugt eine Größe von  $10^{-4}$  bis  $10^{-9}$  m auf. Als Feststoffpartikel kommen grundsätzlich alle bekannten Hartstoffe in Frage. Beispiele sind hochschmelzende Metalloxide wie Korund oder Titanoxid. Auch Diamantgraphit oder Nitride können  
20 eingesetzt werden. Verfahrensgemäß wird bei Einbringung des Pulvers über eine Öffnung das Pulver dem Inertgasstrom zugemischt. Sofern das Pulver in einem Behältnis untergebracht ist, erfolgt eine automatische Verwirbelung durch das angelegte Vakuum. Die  
25 Partikel lagern sich dann auf der zu beschichtenden Oberfläche ab.

Nachfolgend soll die Arbeitsweise gemäß der Erfindung erst in allgemeiner Form und anschließend an zwei  
30 konkreten Beispielen näher beschrieben werden.

Nach dem Einbringen der Gegenstände in das kastenförmige Gebilde, wird mittels einer Vakuumpumpe die Evakuierung des kastenförmigen Gebildes bzw. der diese  
35 umschließenden Vakuumkammer durchgeführt und gleichzeitig bzw. kurz danach folgend ein Spülen mit Ar

beitsgas durchgeführt.

Ist ein ausreichend kleiner Druck (1 bis 10 mbar) erreicht, wird das kastenförmige Gebilde auf ein gegenüber dem Plasma negatives Potential gelegt und die Glimmentladung durch Energiezufuhr gezündet. Dadurch erfolgt die ionenunterstützte Desorption der Adsorbatschichten.

10

Nach ausreichender Reinigung wird der Druck durch Reduzierung der Arbeitsgaszufuhr auf einen Druck im Bereich zwischen 0,001 bis 1 mbar abgesenkt und die Potentialdifferenz zwischen kastenförmigem Gebilde und Plasma erhöht. Dies kann z.B. durch Erhöhung des negativen Potentials, also einer höheren negativen Spannung, die am kastenförmigen Gebilde anliegt, erfolgen. Dadurch erfolgt ein Materialabtrag des Beschichtungsmaterials von der Innenwandung des flächigen Gebildes und die in diesem befindlichen Gegenstände werden entsprechend beschichtet. Je nach aufzubringender Beschichtung kann hier reines Inertgas oder ein Inertgas-Reaktivgasgemisch als Arbeitsgas verwendet werden. Der Anteil an Reaktivgas muß jedoch entsprechend des gewünschten Schichtaufbaus eingestellt werden.

Nachfolgend kann die Glimmentladung gelöscht, die Arbeitsgaszufuhr und die Pumpe abgeschaltet und die Vakuumkammer bzw. das kastenförmige Gebilde geflutet werden und nach Öffnung die modifizierten bzw. beschichteten Gegenstände entnommen werden.

Mit den nachfolgenden Beispielen 1 und 2 soll einmal die Beschichtung von Gegenständen mit Kupfer und zum anderen mit Titannitrid konkreter beschrieben werden.

## Beispiel 1

Die Gegenstände werden in das kastenförmigen Gebilde  
5 eingebracht, das eine Rohrform hat, sich in einem  
Vakuumgefäß befindet und aus massivem Kupfer besteht.  
Zur Evakuierung des Vakuumgefäßes wird die Vakuumpum-  
pe eingeschaltet. Gleichzeitig wird Argon mit ca.  
100 Norm  $\text{cm}^3/\text{min}$  (Norm Kubikzentimeter pro Minute)  
10 zum Spülen eingelassen.

Bei Erreichen eines Druckes von 5 mbar wird das ka-  
stenförmige Gebilde auf ein negatives Potential von  
300 V gegenüber einer in das kastenförmige Gebilde  
15 eingetauchten stabförmigen Anode gelegt und die Glim-  
mentladung gezündet. Das bewirkt die ionenunterstütz-  
te Desorption der Adsorbatschichten von der Innenwand  
des kastenförmigen Gebildes.

20 Nach ausreichender Reinigung wird der Druck durch  
Reduzierung der Gaszufuhr auf den Arbeitsdruck von  
0,5 mbar abgesenkt und das Potential des kastenförmigen  
Gebildes auf -500 V eingestellt, wodurch eine  
Beschichtung der Gegenstände mit Kupfer stattfindet.

25 Nach 10 min Beschichtungsdauer wird die Glimmentla-  
dung durch Abschalten der Stromzufuhr gelöscht und  
die Argonzufuhr abgestellt. Die Pumpe wird ausge-  
schaltet und das kastenförmigen Gebilde wird belüf-  
30 tet. Vakuumgefäß und kastenförmiges gebilde werden  
geöffnet und die beschichteten Gegenstände werden  
entnommen.

## Beispiel 2

Die Gegenstände werden in das kastenförmige Gebilde  
5 eingebracht. Der Kasten hat eine Quaderform, besteht  
aus Aluminium und stellt selbst das Vakuumgefäß dar,  
das auf seiner Innenseite nahezu vollständig mit Ti-  
tanblechen ("Targets") bedeckt ist. Das kastenförmige  
Gebilde weist in seiner Wand einen kurzen Rohrstutzen  
10 auf, an dem eine Mikrowellenquelle angeschlossen ist.

Zur Evakuierung des Kastens wird die Vakuumpumpe ein-  
geschaltet. Kurz danach wird Argon mit ca. 300 Norm  
cm<sup>3</sup>/min zum Spülen eingelassen. Bei Erreichen eines  
15 Druckes von 10 mbar wird das kastenförmige Gebilde  
auf ein negatives Potential von 250 V gelegt und die  
Glimmentladung durch Einschalten der Mikrowellenquel-  
le gezündet.

20 Nach 3 min Reinigung wird der Druck durch Reduzierung  
der Gaszufuhr auf 0,3 mbar abgesenkt, und die Gegen-  
stände werden mit einem Potential von -500 V beauf-  
schlagt, wodurch eine Oberflächenreinigung erfolgt.  
Anschließend wird dem Argon 10 % Stickstoff beigefügt  
25 und das Potential des kastenförmigen Gebildes auf  
-600 V eingestellt, wodurch eine Beschichtung der  
Gegenstände mit Titannitrid stattfindet.

Nach 15 min Beschichtung wird die Glimmentladung ge-  
30 löscht und die Arbeitsgaszufuhr abgestellt. Die Pumpe  
wird durch ein Ventil abgesperrt und der Kasten wird  
belüftet. Der Kasten wird geöffnet und die Gegenstän-  
de werden entnommen.

35 Nachfolgend soll der Aufbau von möglichen Beispielen  
für eine erfindungsgemäße Vorrichtung näher beschrie



ben werden.

Dabei zeigen:

5

Figur 1 ein Beispiel einer erfindungsgemäßen Vorrichtung mit einer eingeführten Elektrode zur Plasmaerzeugung und

10 Figur 2 ein zweites Beispiel einer erfindungsgemäßen Vorrichtung mit einer Öffnung, durch die Mikrowellen zur Plasmaerzeugung gerichtet werden können.

15 In der Figur 1 ist ein kastenförmiges Gebilde 1 mit rechteckigem Querschnitt dargestellt. Eine Stirnfläche 8 ist dabei als Öffnung ausgebildet, durch die die Gegenstände 2 eingeführt und wieder entnommen werden können. Die Öffnung 8 kann, wie dargestellt, 20 wieder verschlossen werden. Durch die Öffnung 3 kann Arbeitgas in das flächige Gebilde 1 eingeführt und durch die größer ausgeführte und diametral angeordnete Öffnung 4 wieder abgeführt werden.

25 Die in diesem Fall als Anode geschaltete Elektrode 5 wird über eine weitere Öffnung 6' eingeführt. Zwischen Anode 5 und kastenförmigem Gebilde 1 ist eine nicht dargestellte Isolierung vorhanden, so daß die Potentiale voneinander getrennt sind.

30

In der Figur 2 ist ein zylinderförmiges kastenförmiges Gebilde 1 dargestellt, in dem wieder mehrere Gegenstände 2 auf einem gegenüber dem kastenförmigen Gebilde 1 isolierten Träger 7 angeordnet sind. Die 35 obere Stirnfläche ist wiederum als Deckel 8, der entfernt und wieder aufgesetzt werden kann, ausgebildet.

Im Deckel 8 ist eine Öffnung 6 vorhanden, durch die Mikrowellen in das Innere des kastenförmigen Gebildes 1 gerichtet werden können und ein Plasma erzeugt werden kann.

Bei diesem Beispiel sind in der äußeren Mantelfläche zwei Öffnungen 3 vorhanden, durch die Arbeitsgas in das Innere des kastenförmigen Gebildes 1 geführt werden kann. Das Gas kann durch die Öffnung 4, das bei diesem Beispiel mit einem Stutzen verbunden ist, aus dem kastenförmigen Gebilde 1 abgezogen werden.

**Patentansprüche**

- 5 1. Vorrichtung zur Beschichtung und/oder Oberflächenmodifizierung von Gegenständen im Vakuum, mittels eines Plasmas,  
dadurch gekennzeichnet,  
10 daß ein kastenförmiges Gebilde (1) aus einem elektrisch leitenden Material, eine Vakuumkammer bildet oder in eine Vakuumkammer einführbar ist, in das Gegenstände (2) durch mindestens eine verschließbare Öffnung (8) in das kastenförmige Gebilde (1) in einem Abstand zur inneren Wandung  
15 eingesetzt sind, mindestens eine Öffnung (3) zur Zu- und mindestens eine Öffnung (4) zur Abfuhr von Arbeitsgas sowie eine Öffnung (6, 6') zur Einführung von Energie für die Erzeugung einer Glimmentladung vorhanden sind; und das kastenförmige Gebilde (1) ein gegenüber dem mit der Glimmentladung erzeugten Plasma elektrisch negatives Potential aufweist.
- 25 2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß durch eine Öffnung (6') eine Elektrode (5) in das kastenförmige Gebilde (1) hineinragt, an der eine Gleich- oder Wechselspannung zur Plasmaerzeugung angelegt ist.
- 30 3. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß durch die Öffnung (6) Mikrowellen zur Plasmaerzeugung in das Innere des kastenförmigen Gebildes gerichtet sind.
- 35

4. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Gegenstände (2)  
gegenüber dem kastenförmigen Gebilde (1) elek-  
5 trisch isoliert angeordnet sind.
5. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Gegenstände (2)  
mit einem vorgebbaren elektrischen Potential  
10 beaufschlagt sind.
6. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Innenwandung des  
oder das kastenförmige Gebilde (1) aus einem  
15 Beschichtungsmaterial gebildet oder als flächig-  
es Target dort angeordnet ist.
7. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet, daß das kastenförmige  
20 Gebilde (1) gekühlt ist.
8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet, daß die lichte Weite des  
kastenförmigen Gebildes (1) mindestens die 1,2-  
25 fache Größe der Gegenstände (2) und die Gegen-  
stände (2) den zur Verfügung stehenden Raum im  
kastenförmigen Gebilde (1) mit 0,1 % bis 30 %  
ausfüllen.
- 30 9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Größe der Ab-  
saugöffnung (5) größer als die Summe der größe-  
ren der anderen Öffnungen (3, 6, 6') des kasten-  
förmigen Gebildes (1) ist.

10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet, daß das kastenförmige  
Gebilde (1) oder dessen innere Oberfläche aus  
5 einem Metall, einer Metall-Legierung oder einer  
Metallverbindung besteht.
11. Verfahren zur Beschichtung und/oder der Modifi-  
zierung von Oberflächen von Gegenständen, mit  
10 einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis  
10,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
daß nach Evakuierung auf einen ausreichend nied-  
rigen Druck und Spülung mit einem Arbeitsgas im  
15 kastenförmigen Gebilde (1) ein Plasma erzeugt  
wird, wobei die Plasmaleistung und das negative  
Potential des kastenförmigen Gebildes (1) so  
eingestellt werden, daß eine Modifizierung der  
Oberfläche und/oder durch Materialabtrag von der  
20 Innenwandung des kastenförmigen Gebildes (1)  
eine Beschichtung der Oberfläche der Gegenstände  
(2) durchgeführt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11,  
25 dadurch gekennzeichnet, daß vor der Modifizie-  
rung oder Beschichtung bei angelegtem negativen  
Potential am kastenförmigen Gebilde (1) und ge-  
zündeter Glimmentladung eine ionengestützte De-  
sorption abgesetzter Adsorbatschichten durchge-  
30 führt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12,  
dadurch gekennzeichnet, daß während der Be-  
schichtung Reaktivgas zugeführt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13,  
dadurch gekennzeichnet, daß Feststoffpulver in  
das kastenförmige Gebilde zugeführt und/oder in  
5 einen dort angeordneten Behältnis bereitgestellt  
und das Feststoffpulver auf die Oberfläche (2)  
der Gegenstände abgeschieden wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14,  
10 dadurch gekennzeichnet, daß die Potentialdiffe-  
renz zwischen kastenförmigem Gebilde (1) und  
Plasma im Bereich zwischen 100 bis 1000 V einge-  
stellt wird.
- 15 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15,  
dadurch gekennzeichnet, daß das Arbeitsgas mit  
einem Volumenstrom von 10 bis 1000 Norm cm<sup>3</sup>/min  
eingestellt wird.
- 20 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 16,  
dadurch gekennzeichnet, daß für die Oberflächen-  
modifizierung die Potentialdifferenz zwischen  
Plasma und kastenförmigen Gebilde (1) auf klei-  
ner als 200 V eingestellt und/oder der Druck um  
25 mindestens das dreifache erhöht wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 17,  
dadurch gekennzeichnet, daß im kastenförmigen  
Gebilde (1) eine Hohlkathoden-Glimmentladung  
30 ausgebildet wird.
19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 18,  
dadurch gekennzeichnet, daß in das kastenförmige  
Gebilde (1) Inertgas, Reaktivgas oder ein Ge-  
35 misch aus Inert- und Reaktivgas als Arbeitsgas  
zeitlich definiert eingeführt wird.

PCT/EP 99/05409

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

### C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 282 816 A (KAY ERIC) 1 November 1966 (1966-11-01) column 7, line 19 -column 8, line 39; figures 3,4 —	1,2,4-8, 10,11,18
X	US 4 090 941 A (WRIGHT ROBERT JOSEPH ET AL) 23 May 1978 (1978-05-23) column 2, line 29 -column 5, line 3; figures 1,2 —	1,4-8, 10-12
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 01, 30 January 1998 (1998-01-30) & JP 09 241824 A (HITACHI LTD;HITACHI INF TECHNOL:KK), 16 September 1997 (1997-09-16) abstract —	1,6,10

-/-

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

**29 November 1999**

Date of mailing of the international search report

03/12/1999

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

**Patterson, A**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 99/05409

## C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US 5 277 779 A (HENSHAW WILLIAM F)  11 January 1994 (1994-01-11)  claims 1-9; figures 1,3</p>	1-19



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/05409

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3282816 A	01-11-1966	FR 1417190 A GB 1054660 A	02-02-1966
US 4090941 A	23-05-1978	NONE	
JP 09241824 A	16-09-1997	NONE	
US 5277779 A	11-01-1994	NONE	



A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C23C14/34

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHED AREAS

Recherchielter Mindestorüststoff (Klassifikationsystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

### C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 282 816 A (KAY ERIC) 1. November 1966 (1966-11-01) Spalte 7, Zeile 19 - Spalte 8, Zeile 39; Abbildungen 3,4	1,2,4-8, 10,11,18
X	US 4 090 941 A (WRIGHT ROBERT JOSEPH ET AL) 23. Mai 1978 (1978-05-23) Spalte 2, Zeile 29 - Spalte 5, Zeile 3; Abbildungen 1,2	1,4-8, 10-12
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 01, 30. Januar 1998 (1998-01-30) & JP 09 241824 A (HITACHI LTD; HITACHI INF TECHNOL:KK), 16. September 1997 (1997-09-16) Zusammenfassung	1,6,10

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

**L** Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausser/uhrt)

**“O”** Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht  
**“P”** Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

<sup>12</sup> "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie anzuzeigen ist.

☒ Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindetischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"8." Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

**Datum des Abschlusses der internationalen Recherche**

**29. November 1999**

Abenddatum des internationalen Recherchenberichts

03/12/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3018

### Bevollmächtigter Bediensteter

**Patterson, A**

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 277 779 A (HENSHAW WILLIAM F) 11. Januar 1994 (1994-01-11) Ansprüche 1-9; Abbildungen 1,3	1-19

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05409

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 3282816	A	01-11-1966	FR	1417190 A	02-02-1966
			GB	1054660 A	
US 4090941	A	23-05-1978	KEINE		
JP 09241824	A	16-09-1997	KEINE		
US 5277779	A	11-01-1994	KEINE		

